



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/27807</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 1995 (19.10.95)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01197</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1995 (31.03.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 12 138.5 8. April 1994 (08.04.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARMASCHEK, Uwe [DE/DE]; Auf der Helle 12, D-50127 Bergheim (DE). MADY, Raschad [DE/DE]; Rebenhang 12, D-50226 Frechen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01197</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1995 (31.03.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 12 138.5 8. April 1994 (08.04.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARMASCHEK, Uwe [DE/DE]; Auf der Helle 12, D-50127 Bergheim (DE). MADY, Raschad [DE/DE]; Rebenhang 12, D-50226 Frechen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01197</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1995 (31.03.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 12 138.5 8. April 1994 (08.04.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARMASCHEK, Uwe [DE/DE]; Auf der Helle 12, D-50127 Bergheim (DE). MADY, Raschad [DE/DE]; Rebenhang 12, D-50226 Frechen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>			
<p>(54) Title: CHROME-FREE PROCESS FOR THE NO-RINSE TREATMENT OF ALUMINIUM AND ITS ALLOYS, PLUS SOLUTIONS SUITABLE FOR USE IN THE PROCESS</p> <p>(54) Bezeichnung: CHROMFREIES VERFAHREN ZUR NO-RINSE BEHANDLUNG VON ALUMINIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN SOWIE HIERFÜR GEEIGNETE WÄSSRIGE BADLÖSUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Described is a process using a no-rinse technique for the production of a chrome-free conversion layer on the surface of aluminium and its alloys by treating with an aqueous solution having a pH between 1 and 3.5 and containing titanium and/or zirconium plus an organic film-forming agent. The process is characterized in that the surface is brought into contact with a solution containing a) 2.2 to 22.0 g/l of Zr(IV) and/or 1.4 to 14.0 g/l of Ti(IV), b) 2.4 to 24.0 g/l of orthophosphate, c) 3.0 to 30.0 g/l of fluoride, d) 0.15 to 1.5 g/l of an organic film-forming agent which is soluble in or forms a homogeneous dispersion with water and, after a contact time between 1 and 40 seconds, the wet surface is allowed to dry off, without rinsing, at a temperature between 50 and 125 °C. Also described are aqueous concentrates for use in the process.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wässrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV), b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat, c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid, d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners enthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei einer Temperatur zwischen 50 und 125 °C eintrocknet, sowie die für das Verfahren einsetzbaren wässrigen Konzentrate.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Chromfreies Verfahren zur No-Rinse Behandlung von Aluminium und seinen Legierungen sowie hierfür geeignete wäßrige Badlösungen"

Die Erfindung betrifft die Vorbereitung gereinigter Metalloberflächen, insbesondere von Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für eine nachfolgende Beschichtung mit organischen Überzügen, wobei insbesondere an die Fertigung von Metallwaren für Architekturanwendungen und für den Lebensmittel-Verpackungsbereich gedacht ist.

Im Rahmen der chemischen Behandlung von Metalloberflächen, beispielsweise für den nachfolgenden Auftrag von Lacken, Klebern und/oder Kunststoffen, sind heute sogenannte "No-Rinse"-Verfahren allgemein bekannt. Hierzu wird in einer ersten Stufe die Metalloberflächen von Öl, Schmutz und anderen Rückständen gereinigt. Eventuelle Rückstände von Chemikalien aus dieser ersten Stufe werden durch Spülen mit Wasser beseitigt. In der jetzt nachfolgenden Verfahrensstufe wird die saubere Metalloberfläche mit einer wäßrigen Badlösung benetzt, die nicht mehr abgespült, sondern in situ auf der Metalloberfläche getrocknet und dort zu einem Feststofffilm der Badbestandteile umgewandelt wird. Durch solche Überzüge kann die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere bezüglich Korrosionsschutz und Haftung nachfolgend aufgebracht Abdeckschichten substantiell verbessert werden. In dem umfangreichen einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik sind ursprünglich häufig Behandlungslösungen vorgeschlagen worden, die 6-wertiges Chrom enthalten ("Gelbchromatierung"). Wegen des toxischen Charakters von Cr(VI) benötigen diese Verfahren bzw. dabei anfallende Spülwässer eine aufwendige Abwasseraufbereitung. Auch Verfahren, die Chrom ausschließlich in der dreiwertigen Stufe einsetzen (DE-A-32 47 729), können wegen der zunehmenden Forderungen nach völliger Chromfreiheit nicht völlig befriedigen.

Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium allein oder in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt:

Die US-A-5 129 967 und US-A-4 921 552 offenbaren Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , und
- c) einer Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u.a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Er-

...

gebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6 - 8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H_2ZrF_6 und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymers verwendet.

Die Deutsche Patentanmeldung P 43 17 217.2 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, bei dem man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000, mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen. Dabei können die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500 mg/l, vorzugsweise unter 200 mg/l enthalten. Phosphorsäure ist ein weiterer fakultativer Bestandteil dieser Bäder.

US-A-4 136 073 beansprucht ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminiumoberflächen, bei dem man die Oberflächen mit sauren (pH 1,2 bis 5,5)

...

wäßrigen Lösungen in Berührung bringt, die einen organischen Filmbildner und eine lösliche Titanverbindung im Gewichtsverhältnis Polymer:Titan zwischen 100:1 und 1:10 enthalten. Die bevorzugte Titankonzentration beträgt zwischen 0,01 und 5 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein chromfreies "No-Rinse"-Verfahren der eingangs geschilderten Art bzw. hierfür geeignete Behandlungsmittel zu schaffen, die für Architekturanwendungen und insbesondere für die Anwendung auf dem Sektor der Lebensmittelverpackung geeignet sind. Hierbei sind insbesondere die für Lebensmittelanwendungen typischen Anforderungen wie beispielsweise Sterilisierbarkeit der aus dem behandelten Material hergestellten Verpackung und die Vermeidung des Abziehens der Beschichtung beim Öffnen von Dosen ("Feathering") zu erfüllen. Gleichzeitig soll durch das erfindungsgemäße Verfahren eine gleichmäßige, optisch ansprechende Finish-Lage auf der Metalloberfläche erzeugt werden, die beispielsweise bei den nachfolgenden Überschichtungen mit Klarlacken den ästhetischen Anforderungen genügt, die insbesondere auf dem Bereich der Verpackung von Lebensmitteln gewünscht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die

- a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV),
- b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat,
- c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid,
- d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners

enthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei Temperaturen zwischen 50 und 125 °C auf der Oberfläche eintrocknet.

...

Vorzugsweise enthalten die Behandlungslösungen

- a) 4,3 bis 13,0 g/l Zr(IV) und/oder 2,8 bis 8,5 g/l Ti(IV),
- b) 4,8 bis 14,3 g/l Orthophosphat,
- c) 6,0 bis 18,2 g/l Fluorid,
- d) 0,28 bis 0,82 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners.

Dabei erfüllen solche Behandlungslösungen die unterschiedlichen Anforderungen an das Verhalten der Beschichtung am besten, die sowohl Ti(IV) als auch Zr(IV) enthalten, wobei ein Gewichtsverhältnis Ti:Zr im Bereich 3:1 bis 1:3 besonders bevorzugt ist. Der pH-Wert der Lösungen soll vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5 liegen. Das Fluorid setzt man vorzugsweise als komplexgebundenes Fluorid, beispielsweise als TiF_6^{2-} oder ZrF_6^{2-} ein.

Der organische Filmbildner ist zweckmäßigerweise ein synthetisches Polymeres mit einem hinreichenden Gehalt an freien Carboxylgruppen, die seine Wasserlöslichkeit bzw. homogene Dispergierbarkeit in Wasser im verfahrensgemäßen pH-Wertbereich sicherstellen. Geeignet sind insbesondere Polymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls auch beschränkte Mengen an Copolymeren sowie den entsprechenden Estern, Nitrilen und/oder Amiden enthalten können. Bevorzugte organische Filmbildner sind klar lösliche Polyacrylsäuren, die insbesondere im pH-Bereich der wäßrigen Behandlungsbäder ihre Klarlöslichkeit behalten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Polyacrylsäuren eines nicht zu hohen Molekulargewichtes, beispielsweise solche mit Molekulargewichten von 20 000 bis etwa 150 000, vorzugsweise von 40 000 bis etwa 100 000.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine konventionell gereinigte und gespülte Metalloberfläche nach Spülen mit vollentsalztem Wasser und Trocknung und/oder nach Abquetschen des Wasserfilmes in an sich beliebiger Weise mit der wäßrigen Behandlungslösung derart benetzt, daß zweckmäßigerweise pro Quadratmeter der Fläche etwa 3 bis 10 ml, vorzugsweise etwa 4 bis 8 ml der wäßrigen Behandlungslösung aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösungen können auf die vorge-

...

reinigten Metallbänder in jeder Applikationsart aufgebracht werden, die geeignet ist, einen gleichmäßigen definierten Flüssigfilm in den angegebenen Mengenbereichen auf der Metalloberfläche zu erzeugen. Bewährt haben sich insbesondere das Walzenauftragsverfahren mit zwei oder drei Walzen ("Chemcoater"), aber auch ein Benetzen des Bandes durch Sprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen des überschüssigen Flüssigkeitsfilmes durch beispielsweise Kunststoff-beschichtete Egalisierwalzen oder regelbare Luftrakel ist anwendbar. Die Temperatur der Behandlungslösung kann zwischen 15 und 50 °C liegen. Vorzugsweise wählt man die Temperatur zwischen 20 und 35 °C.

Man läßt den aufgetragenen Flüssigfilm für eine Reaktionsdauer von etwa 1 bis 40 Sekunden auf die Metalloberfläche einwirken, woraufhin der Film getrocknet und bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt wird. Die Verfahrensstufen des Einwirkens auf die Metalloberfläche und der Trocknung können allerdings auch zusammengefaßt werden. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Metalloberfläche ein verformungsfähiger wasserunlöslicher Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 50 bis 350 mg/m², vorzugsweise von etwa 100 bis 250 mg/m². Die Trocknung und/ oder die thermische Behandlung des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms bzw. der damit aufgetragenen Chemikalien kann im Temperaturbereich von etwa 50 bis 125 °C erfolgen, wobei der Bereich zwischen 50 und 80 °C bevorzugt ist.

Für die reinigende Vorbehandlung der erfindungsgemäß zu benetzenden Metalloberflächen sind sowohl saure wie alkalische Reiniger geeignet. Die mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösung erzielten Schichten liefern ein gleichmäßiges Finish ohne Verfärbungen des Grundmaterials. Sie erfüllen in Kombination mit nachfolgend aufgetragenen geeigneten organischen Beschichtungen die Forderungen für den Sektor der Lebensmittelverpackungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin die für dieses Verfahren geeigneten wäßrigen Konzentrate der Behandlungslösungen. Vorteilhafterweise stellt man die Konzentrate so ein, daß sie zur Anwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit 2 bis 50 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat verdünnt werden.

...

Beispiele

Innerhalb der üblichen Prozeßfolge für "No-Rinse-Produkte" mit den Stufen

1. Reinigung und Entfettung

Verwendung von tensidhaltigen alkalischen oder sauren Reinigungsmitteln (z.b. RIDOLINER[®] C 72 oder RIDOLINER[®] 124/120 E) im Spritzverfahren bei einer Behandlungstemperatur von 50-65 °C und Behandlungszeiten von 8 - 20 s.

2. Spülen mit Betriebswasser

3. Spülen mit VE-Wasser

4. Trocknung

5. Applikation der Vorbehandlung in der "No-Rinse-Technologie"

Laborapplikation mit einer "Lackschleuder" mittels Zentrifugalkraft; 5 Sekunden schleudern mit 550 Umdrehungen/Minute, Badtemperatur 30 °C. Badzusammensetzung siehe Tab. 1. pH-Wert der Bäder; 2,0.

6. Trocknung: Umlufttrockenschrank, 70 °C

7. Lackierung

erfolgte die eigentliche Oberflächenvorbehandlung gemäß Pkt. 5 mit Varianten in nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 1 enthält erfindungsgemäße Badzusammensetzungen, Tabelle 3 Vergleichsbeispiele, in denen entweder die Phosphat- oder die Polymerkomponente weggelassen wurde. Prüfergebnisse hierzu sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

...

Tabelle 1: Badzusammensetzungen

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5
Ti ⁴⁺	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l
Zr ⁴⁺	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l
PO ₄ ⁻³	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l
F ⁻	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l
O.P.*	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l
F.F.**	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²

* organischer Filmbildner: Polyacrylsäure "Acrylsol A1" der Firma Rohm & Haas

** Flüssigfilmauftrag

Mit den oben genannten Varianten wurden folgende Metall- bzw. Gesamtschichtauflagen erzielt, nachdem der Flüssigfilm bei 70 °C eingetrocknet wurde (Tabelle 2):

Tabelle 2: Schichtauflagen

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5
Ti	-	43 mg/m ²	22 mg/m ²	43 mg/m ²	22 mg/m ²
Zr	65 mg/m ²	-	33 mg/m ²	32 mg/m ²	65 mg/m ²
G.S.***	222 mg/m ²	220 mg/m ²	220 mg/m ²	293 mg/m ²	295 mg/m ²

*** Gesamtschichtauflage

...

Testergebnisse

1. Architekturbereich

Legierung: Al 99,5
AlMn1Mg0,5

Lacksystem: 1-Schicht-Polyester "PE-25" Fa. Bollig & Kemper

a) I-Bend-Test

(Biegung der Blechkante um 180° und Tesaband-Abriß)

1 = sehr gut; kein Abriß

5 = mangelhaft; völliger Abriß

	Al 99,5	AlMn1Mg0,5
Blech nur entfettet	5	5
Vergleich: Gelbchromatierung (Alodine ^R 1200, Henkel KGaA)	4	4
Beisp. 1	5	5
Beisp. 2	2	1
Beisp. 3	3	3
Beisp. 4	1	1
Beisp. 5	2	2

b) Münztest

(Mit der Kante einer Münze wird im Winkel von 45 ° der Lack kräftig abgekratzt)

Beurteilung:

- 1 = Decklack wird abgekratzt, Primer bleibt unbeschädigt oder 1-Komponentenlack wird nicht beschädigt
 2 = Primerbeschädigung < 5 % oder 1-Komp.-Lackbeschädigung < 5 %
 3 = Primerbeschädigung max. 30 % oder 1-Komp.-Lackbeschädigung max 30 %
 4 = Primerbeschädigung bis 75 % oder 1-Komp.-Lackbeschädigung bis 75 %
 5 = Primerbeschädigung 100 % oder 1-Komp.-Lackbeschädigung 100

	A199,5	A1Mn1Mg0,5
Blech nur entfettet	5	5
Vergl: Gelbchromatierung (Alodine ^R 1200, Henkel KGaA)	3	5
NO-RINSE-Vorbehandlung (Cr ⁶⁺ -haltig, Alodine ^R NR 6012S, Henkel KGaA)	1	1
Beisp.1	5	5
Beisp.2	1	2
Beisp.3	3	3
Beisp.4	1	1
Beisp.5	2	2

2. Lebensmittelsektor**Featheringtest****Legierung:** A1Mg5**Lacksystem:** Dexter/Midland L3E 692 S**Beurteilung:** Nach dem Kochen eines lackierten Blechabschnittes in

...

VE-Wasser wird das Aufreißen des Verschlusses einer Getränkedose simuliert.

1 = sehr gut: sauberer Abriß; kein überstehender oder fehlender Lack

5 = mangelhaft: ein ca. 1 mm oder größerer überstehender Lackfilm ist feststellbar.

Abstufung: 1 - 5

AlMg5

Blech nur entfettet	4 - 5
Vergleich: No-Rinse-Vorbehandlung	1
(Cr(III)-haltig: Alodine ^R NR 6207 R, (Henkel KGaA))	
Beisp. 1	1 - 2
Beisp. 2	1
Beisp. 3	1 - 2
Beisp. 4	1
Beisp. 5	1

VergleichsbeispieleTabelle 3: Badzusammensetzungen

	Vergl.1	Vergl.2	Vergl.3	Vergl.4	Vergl.5	Vergl.6	Vergl.7	Vergl.8	Vergl.9	Vergl.10
Ti4+	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l
Zr4+	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l
PO4-3	-	-	-	-	-	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l	12,0 g/l
F-	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l
O.P.*	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l	0,7 g/l	-	-	-	-	-
F.F.**	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²

* organischer Filmbildner: Polyacrylsäure "Acrysol Al" der Firma Rohm & Haas
 ** Flüssigfilmauftrag

Tabelle 4: Prüfergebnisse der Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiele	T-Bend-Test Al99,5/AlMn1Mg0,5	Münztest Al99,5/AlMn1Mg0,5	Featheringtest AlMg5
Vergl.1	5	5	4-5
Vergl.2	4	5	4-5
Vergl.3	4	5	4-5
Vergl.4	4	5	4-5
Vergl.5	4	5	4-5
Vergl.6	4	5	4-5
Vergl.7	5	4-5	5
Vergl.8	5	5	5
Vergl.9	5	5	5
Vergl.10	5	5	5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die
 - a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV),
 - b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat,
 - c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid,
 - d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildnersenthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei Temperaturen zwischen 50 und 125 °C auf der Oberfläche eintrocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen
 - a) 4,3 bis 13,0 g/l Zr(IV) und/oder 2,8 bis 8,5 g/l Ti(IV),
 - b) 4,8 bis 14,3 g/l Orthophosphat,
 - c) 6,0 bis 18,2 g/l Fluorid,
 - d) 0,28 bis 0,82 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildnersenthalten.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung sowohl Titan als auch Zirkon enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Ti:Zr vorzugsweise im Bereich 3:1 bis 1:3 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein carboxylgruppenhaltiges Polymer, insbesondere ein Homo- und/oder Copolymerisat von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist und eine mittlere Molmasse zwischen 20 000 und 150 000, vorzugsweise zwischen 40 000 und 100 000 aufweist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung eine Temperatur zwischen 15 und 50 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 35 °C aufweist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung einen pH-Wert zwischen 1,5 und 2,5 aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung zu einem Flüssigfilm mit einer Auflage zwischen 3 und 10 ml/m², insbesondere zwischen 4 und 8 ml/m² auf die Metalloberfläche aufgetragen wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Flüssigfilm bei einer Temperatur zwischen 50 und 80 °C eintrocknet.
9. Wäßriges Konzentrat, das durch Verdünnen mit 2 bis 50 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat die anwendungsfertige Behandlungslösung zur Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 ergibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internation. application No
 PCT/EP 95/01197

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C23C22/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO-A-95 04169 (HENKEL CORP) 9 February 1995 see page 9, line 9 - page 12, line 31; claim 4	1, 3, 5, 8, 13
A	WO-A-90 12902 (HENKEL CORP) 1 November 1990 cited in the application see claims 1, 5, 7, 10, 17	1-13
A	GB-A-2 014 617 (PYRENE CHEMICAL SERVICES LTD) 30 August 1979 see example 1	1
A	DE-A-39 00 149 (KAO CORP) 13 July 1989 see page 23, line 10-15; claim 15; example 1	1-13
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1995

Date of mailing of the international search report

20.07.95

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/01197

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR-A-2 255 393 (PARKER STE CONTINENTALE) 18 July 1975 see example 2 ---	1
A	FR-A-2 246 653 (PARKER STE CONTINENTALE) 2 May 1975 see example 3 ---	1
A	DE-A-27 01 927 (METALLGESELLSCHAFT AG) 11 August 1977 see examples 1,2 ---	1
A	US-A-4 470 853 (DAS NARAYAN ET AL) 11 September 1984 see column 5, line 54 - column 6, line 26 ---	1,13
A	EP,A,0 008 942 (AMCHEM PROD) 19 March 1980 cited in the application see page 4, paragraph 3; claims 1-4,7-10 ---	1
A	US,A,5 158 622 (REICHGOTT D. W.) 27 October 1992 see example 4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 95/01197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9504169	09-02-95	US-A- 5427632	27-06-95
		JP-A- 7145486	06-06-95
WO-A-9012902	01-11-90	US-A- 4992116	12-02-91
		AT-T- 109518	15-08-94
		AU-B- 635019	11-03-93
		AU-A- 5436290	16-11-90
		DE-D- 69011326	08-09-94
		DE-T- 69011326	08-12-94
		EP-A- 0469034	05-02-92
		ES-T- 2061031	01-12-94
		JP-A- 2282486	20-11-90
		US-A- 5125989	30-06-92
GB-A-2014617	30-08-79	AU-B- 529110	26-05-83
		AU-A- 4438879	30-08-79
		CA-A- 1120251	23-03-82
		FR-A- 2417537	14-09-79
		JP-C- 1293353	16-12-85
		JP-A- 55006483	17-01-80
		JP-B- 60013427	06-04-85
		US-A- 4338140	06-07-82
DE-A-3900149	13-07-89	JP-A- 1177379	13-07-89
		JP-A- 1177380	13-07-89
		JP-A- 1177381	13-07-89
		US-A- 4978399	18-12-90
		US-A- 5246507	21-09-93
FR-A-2255393	18-07-75	JP-C- 924915	22-09-78
		JP-A- 50157426	19-12-75
		JP-B- 51045604	04-12-76
		DE-A- 2459573	03-07-75
		GB-A- 1486820	28-09-77
FR-A-2246653	02-05-75	JP-C- 1113990	16-09-82
		JP-A- 50062139	28-05-75
		JP-B- 53015687	26-05-78
		CA-A- 1035676	01-08-78
		DE-A- 2446492	17-04-75

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP 95/01197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2246653		GB-A- 1476240	10-06-77
		SE-B- 407697	09-04-79
		SE-A- 7412502	07-04-75
		US-A- 4017334	12-04-77
DE-A-2701927	11-08-77	US-A- 4063969	20-12-77
		AU-B- 506225	20-12-79
		AU-A- 2205777	17-08-78
		BE-A- 851187	08-08-77
		CA-A- 1093434	13-01-81
		FR-A, B 2352068	16-12-77
		GB-A- 1504503	22-03-78
		JP-C- 1231131	26-09-84
		JP-A- 52107245	08-09-77
		JP-B- 59004507	30-01-84
		NL-A- 7701294	11-08-77
		SE-A- 7701465	10-08-77
US-A-4470853	11-09-84	CA-A- 1219404	24-03-87
EP-A-0008942	19-03-80	US-A- 4191596	04-03-80
		AU-B- 524774	30-09-82
		AU-A- 5056479	13-03-80
		CA-A- 1152666	23-08-83
		JP-C- 1275367	31-07-85
		JP-A- 55038997	18-03-80
		JP-B- 59049315	01-12-84
US-A-5158622	27-10-92	CA-A- 2059962	13-08-92
		US-A- 5391238	21-02-95
		US-A- 5292379	08-03-94
		US-A- 5282905	01-02-94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C22/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK--

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO-A-95 04169 (HENKEL CORP) 9.Februar 1995 siehe Seite 9, Zeile 9 - Seite 12, Zeile 31; Anspruch 4 ---	1,3,5,8, 13
A	WO-A-90 12902 (HENKEL CORP) 1.November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5,7,10,17 ---	1-13
A	GB-A-2 014 617 (PYRENE CHEMICAL SERVICES LTD) 30.August 1979 siehe Beispiel 1 ---	1
A	DE-A-39 00 149 (KAO CORP) 13.Juli 1989 siehe Seite 23, Zeile 10-15; Anspruch 15; Beispiel 1 ---	1-13
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13.Juli 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20.07.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR-A-2 255 393 (PARKER STE CONTINENTALE) 18.Juli 1975 siehe Beispiel 2 ---	1
A	FR-A-2 246 653 (PARKER STE CONTINENTALE) 2.Mai 1975 siehe Beispiel 3 ---	1
A	DE-A-27 01 927 (METALLGESELLSCHAFT AG) 11.August 1977 siehe Beispiele 1,2 ---	1
A	US-A-4 470 853 (DAS NARAYAN ET AL) 11.September 1984 siehe Spalte 5, Zeile 54 - Spalte 6, Zeile 26 ---	1,13
A	EP,A,0 008 942 (AMCHEM PROD) 19.März 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Absatz 3; Ansprüche 1-4,7-10 ---	1
A	US,A,5 158 622 (REICHGOTT D. W.) 27.Oktober 1992 siehe Beispiel 4 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation. Aktenzeichen

PCT/EP 95/01197

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9504169	09-02-95	US-A- 5427632 JP-A- 7145486	27-06-95 06-06-95
WO-A-9012902	01-11-90	US-A- 4992116 AT-T- 109518 AU-B- 635019 AU-A- 5436290 DE-D- 69011326 DE-T- 69011326 EP-A- 0469034 ES-T- 2061031 JP-A- 2282486 US-A- 5125989	12-02-91 15-08-94 11-03-93 16-11-90 08-09-94 08-12-94 05-02-92 01-12-94 20-11-90 30-06-92
GB-A-2014617	30-08-79	AU-B- 529110 AU-A- 4438879 CA-A- 1120251 FR-A- 2417537 JP-C- 1293353 JP-A- 55006483 JP-B- 60013427 US-A- 4338140	26-05-83 30-08-79 23-03-82 14-09-79 16-12-85 17-01-80 06-04-85 06-07-82
DE-A-3900149	13-07-89	JP-A- 1177379 JP-A- 1177380 JP-A- 1177381 US-A- 4978399 US-A- 5246507	13-07-89 13-07-89 13-07-89 18-12-90 21-09-93
FR-A-2255393	18-07-75	JP-C- 924915 JP-A- 50157426 JP-B- 51045604 DE-A- 2459573 GB-A- 1486820	22-09-78 19-12-75 04-12-76 03-07-75 28-09-77
FR-A-2246653	02-05-75	JP-C- 1113990 JP-A- 50062139 JP-B- 53015687 CA-A- 1035676 DE-A- 2446492	16-09-82 28-05-75 26-05-78 01-08-78 17-04-75

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 95/01197

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2246653		GB-A- 1476240	10-06-77
		SE-B- 407697	09-04-79
		SE-A- 7412502	07-04-75
		US-A- 4017334	12-04-77
DE-A-2701927	11-08-77	US-A- 4063969	20-12-77
		AU-B- 506225	20-12-79
		AU-A- 2205777	17-08-78
		BE-A- 851187	08-08-77
		CA-A- 1093434	13-01-81
		FR-A, B 2352068	16-12-77
		GB-A- 1504503	22-03-78
		JP-C- 1231131	26-09-84
		JP-A- 52107245	08-09-77
		JP-B- 59004507	30-01-84
		NL-A- 7701294	11-08-77
		SE-A- 7701465	10-08-77
US-A-4470853	11-09-84	CA-A- 1219404	24-03-87
EP-A-0008942	19-03-80	US-A- 4191596	04-03-80
		AU-B- 524774	30-09-82
		AU-A- 5056479	13-03-80
		CA-A- 1152666	23-08-83
		JP-C- 1275367	31-07-85
		JP-A- 55038997	18-03-80
US-A-5158622	27-10-92	JP-B- 59049315	01-12-84
		CA-A- 2059962	13-08-92
		US-A- 5391238	21-02-95
		US-A- 5292379	08-03-94
		US-A- 5282905	01-02-94

A Chromium-Free Process for the No-Rinse Treatment of Aluminium and its Alloys and Aqueous Bath Solutions Suitable for this Process

This invention relates to the preparation of cleaned metal surfaces, more particularly strips of aluminium or aluminium alloys, for the subsequent application of organic coatings, particularly with the manufacture of metal goods for architectural applications and for the food packaging industry in mind.

So-called no-rinse processes are generally known in the chemical treatment of metal surfaces, for example for the subsequent application of paints, adhesives and/or plastics. In no-rinse processes, the metal surfaces are freed from oil, dirt and other residues in a first stage. Any residues of chemicals from this first stage are removed by rinsing with water. In the next stage of the process, the clean metal surface is wetted with an aqueous bath solution which is not rinsed off, but instead is dried in situ on the metal surface and, in the process, is converted into a solid film of the bath ingredients. Coatings such as these can significantly improve the surface quality of covering layers subsequently applied, particularly in regard to corrosion control and adhesion. Originally, treatment solutions containing hexavalent chromium ("yellow chromating") were often proposed in the extensive relevant prior art literature. On account of the toxic character of Cr(VI), these processes or rather the rinsing waters accumulating therein require expensive wastewater treatment. Even processes which only use trivalent chromium (DE-A-32 47 729) were not entirely satisfactory on account of increasing demands for the complete absence of chromium.

The chromium-free conversion treatment of aluminium surfaces with fluorides of boron, silicon, titanium or zirconium alone or in conjunction with organic polymers for obtaining permanent protection against corrosion and for

producing a base for subsequent painting is known in principle:

US-A-5,129,967 and **US-A-4,921,552** disclose treatment baths for the no-rinse treatment (described there as "dried in place conversion coating") of aluminium containing

- a) 10 to 16 g/l of polyacrylic acid or homopolymers thereof,
- b) 12 to 19 g/l of hexafluorozirconic acid,
- c) 0.17 to 0.3 g/l of hydrofluoric acid and
- d) up to 0.6 g/l of hexafluorotitanic acid.

EP-B-8 942 discloses treatment solutions, preferably for aluminium cans, containing

- a) 0.5 to 10 g/l of polyacrylic acid or an ester thereof and
- b) 0.2 to 8 g/l of at least one of the compounds H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 and H_2SiF_6 ,
the pH value of the solution being below 3.5,

and an aqueous concentrate for regenerating the treatment solution containing

- a) 25 to 100 g/l of polyacrylic acid or an ester thereof,
- b) 25 to 100 g/l of at least one of the compounds H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 and H_2SiF_6 and
- c) a source of free fluoride ions supplying 17 to 120 g/l of free fluoride.

DE-C-24 33 704 describes treatment baths for increasing paint adhesion and permanent protection against corrosion inter alia on aluminium which may contain from 0.1 to 5 g/l of polyacrylic acid or salts or esters thereof and 0.1 to 3.5 g/l of ammonium fluorozirconate, expressed as ZrO_2 .

The pH values of these baths may vary over a wide range. The best results are generally obtained when the pH value is in the range from 6 to 8.

US-A-4,992,116 describes treatment baths for the conversion treatment of aluminium with pH values of around 2.5 to 5 which contain at least three components, namely:

- a) phosphate ions in a concentration of 1.1×10^{-5} to 5.3×10^{-3} moles/l, corresponding to 1 to 500 mg/l,
- b) 1.1×10^{-5} to 1.3×10^{-3} moles/l of a fluoroacid of an element of the group consisting of Zr, Ti, Hf and Si (corresponding to 1.6 to 380 mg/l, depending on the element) and
- c) 0.26 to 20 g/l of a polyphenol compound obtainable by reacting poly(vinylphenol) with aldehydes and organic amines.

WO 92/07973 describes a chromium-free treatment process for aluminium which uses 0.01 to around 18% by weight of H_2ZrF_6 and 0.01 to around 10% by weight of a 3-(N-C₁₋₄-alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrene polymer as essential components in the form of an acidic aqueous solution.

German patent application P 43 17 217.2 describes a process for the pretreatment of surfaces of aluminium or its alloys before a second conversion treatment for permanent corrosion control, in which the surfaces are contacted with acidic aqueous treatment solutions which contain complex fluorides of the elements boron, silicon, titanium, zirconium or hafnium either individually or in admixture with one another in concentrations of the fluoroanions of, in total, 100 to 4,000 and preferably 200 to 2,000 mg/l and which have a pH value of 0.3 to 3.5 and preferably in the range from 1 to 3.

The treatment solutions may additionally contain polymers of the polyacrylate type and/or in the form of reaction products of poly(vinylphenol) with

aldehydes and organic hydroxyfunctional amines in concentrations below 500 mg/l and preferably below 200 mg/l. Phosphoric acid is another optional constituent of these baths.

US-A-4,136,073 claims a chromium-free treatment process for aluminium surfaces, in which the surfaces are contacted with acidic (pH 1.2 to 5.5) aqueous solutions containing an organic film former and a soluble titanium compound in a ratio by weight of polymer to titanium of 100:1 to 1:10. The preferred titanium concentration is between 0.01 and 5% by weight.

The problem addressed by the present invention was to provide a chromium-free no-rinse process of the type mentioned at the beginning and suitable treatment baths which would lend themselves to architectural applications and, in particular, to applications in the food packaging industry. In particular, the requirements typical of food applications, including for example sterilizability of the pack produced from the treated material and the avoidance of so-called "feathering" i.e. removal of the coating during the opening of cans, would have to be satisfied. At the same time, the process according to the invention would provide a uniform, visually attractive finish on the metal surface which, for example in the event of subsequent coating with clear lacquers, would satisfy the aesthetic requirements typical in particular of the food packaging industry.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of chromium-free conversion coatings on surfaces of aluminium and its alloys by the no-rinse process by treatment with aqueous solutions having a pH value of 1 to 3.5 and containing titanium and/or zirconium and organic film formers, characterized in that the surfaces are contacted with solutions containing

- a) 2.2 to 22.0 g/l of Zr(IV) and/or 1.4 to 14.0 g/l of Ti(IV),
- b) 2.4 to 24.0 g/l of orthophosphate,

- c) 3.0 to 30.0 g/l of fluoride,
- d) 0.15 to 1.5 g/l of a water-soluble or homogeneously water-dispersible organic film former

and the solutions are dried on the surface without rinsing after a contact time of 1 to 40 seconds at temperatures of 50 to 125°C.

In a preferred embodiment, the treatment solutions contain

- a) 4.3 to 13.0 g/l of Zr(IV) and/or 2.8 to 8.5 g/l of Ti(IV),
- b) 4.8 to 14.3 g/l of orthophosphate,
- c) 6.0 to 18.2 g/l of fluoride,
- d) 0.28 to 0.82 g/l of a water-soluble or homogeneously water-dispersible organic film former.

The various requirements which the behavior of the coating are expected to meet are best satisfied by treatment solutions containing both Ti(IV) and Zr(IV), a ratio by weight of Ti to Zr of 3:1 to 1:3 being particularly preferred. The pH value of the solutions is preferably between 1.5 and 2.5.

The fluoride is preferably used as complexed fluoride, for example as TiF_6^{2-} or ZrF_6^{2-} .

The organic film former is best a synthetic polymer with a sufficient content of free carboxyl groups which guarantee its solubility in water or homogeneous dispersibility in water in the process-relevant pH range. Particularly suitable organic film formers are polymers of acrylic acid and/or methacrylic acid which may optionally contain limited quantities of copolymers and the corresponding esters, nitriles and/or amides. Preferred organic film formers are clearly soluble polyacrylic acids which retain their clear solubility in particular at the pH value of the aqueous treatment baths. In general, the polyacrylic acids in question are those which do not have an excessively high

molecular weight, for example those having molecular weights of 20,000 to around 150,000 and preferably in the range from 40,000 to around 100,000.

In the process according to the invention, a conventionally cleaned and rinsed metal surface, after rinsing with deionized water and drying and/or removal of the water film by squeegees, is wetted in any manner with the aqueous treatment solution in such a quantity that around 3 to 10 ml and preferably around 4 to 8 ml of the aqueous treatment solution are applied per square meter of surface area.

The aqueous treatment solutions according to the invention may be applied to the precleaned metal strips by any method which is capable of producing a uniform, defined liquid film on the metal surface in the quantity ranges indicated. The roller application process using two or three rollers ("chemcoater") has proved to be particularly effective, although wetting of the strip by spraying or immersion and subsequent removal of the excess liquid film, for example by plastic-coated equalizing rollers or an adjustable air knife, is also suitable. The temperature of the treatment solution may be in the range from 15 to 50°C and is preferably in the range from 20 to 35°C.

The liquid film applied to the metal surface is allowed to react thereon for about 1 to 40 seconds, after which the film is dried and heat-treated at elevated temperature. However, the process steps of contact with the metal surface and drying may also be combined. After drying, a formable, water-insoluble solid film with a weight per unit area of around 50 to 350 mg/m² and preferably around 100 to 250 mg/m² is left on the metal surface. The drying and/or heat treatment of the liquid film applied to the metal surface or rather the chemicals applied with it may be carried out at temperatures of around 50 to 125°C, temperatures in the range from 50 to 80°C being preferred.

Both acidic and alkaline cleaners are suitable for the cleaning pretreatment of the metal surfaces to be wetted in accordance with the invention. The layers obtained with the aqueous treatment solution according

to the invention provide a uniform finish with no discoloration of the substrate.

In combination with suitable organic coatings subsequently applied, they satisfy the requirements of the food packaging industry.

The present invention also relates to the aqueous concentrates of the treatment solutions suitable for this process. The concentrates are advantageously formulated in such a way that they are diluted with 2 to 50 parts by weight of water per part by weight of concentrate for use in the process according to the invention.

Examples

Within the usual process sequence for no-rinse products, comprising the steps of

1. cleaning and degreasing (with surfactant-containing alkaline or acidic cleaners - for example RIDOLINE® C 72 or RIDOLINE® 124/120 E - applied by spraying at a treatment temperature of 50 to 65°C for treatment times of 8 to 20 s),
2. rinsing with process water,
3. rinsing with deionized water,
4. drying,
5. application of the pretreatment using no-rinse technology (laboratory application using a centrifugal "paint thrower"; throwing for 5 seconds at 550 r.p.m.; bath temperature 30°C [for the composition of the bath, see Table 1]; pH value of the baths 2.0),
6. drying (recirculating air cabinet, 70°C),
7. painting,

the actual surface treatment was carried out in accordance with step 5 with variants listed in the following Tables.

Table 1 contains bath compositions according to the invention while Table 3 contains Comparison Examples in which either the phosphate component or the polymer component was omitted. The relevant test results are set out in Table 4.

Table 1: Bath Composition

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Ti ⁴⁺	-	7.1 g/l	3.6 g/l	7.1 g/l	3.6 g/l
Zr ⁴⁺	10.8 g/l	-	5.4 g/l	5.4 g/l	10.8 g/l
PO ₄ ⁻³	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l
F ⁻	13.5 g/l	16.9 g/l	15.2 g/l	23.7 g/l	22.0 g/l
O.P.*	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l
L.F.**	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²

* Organic film former: polyacrylic acid "Acrysol A1", a product of Rohm & Haas

** Application of liquid film

The following metal and total coating weights per unit area were obtained with the variants mentioned above after the liquid film had been dried at 70°C (Table 2):

Table 2: Coating Weights Per Unit Area

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
Ti	-	43 mg/m ²	22 mg/m ²	43 mg/m ²	22 mg/m ²
Zr	65 mg/m ²	-	33 mg/m ²	32 mg/m ²	65 mg/m ²
T.C.W.***	222 mg/m ²	220 mg/m ²	220 mg/m ²	293 mg/m ²	295 mg/m ²

*** Total coating weight

Test results**1. Architectural Field**

Alloy: Al 99.5

AlMn1Mg0.5

Paint system: 1-layer polyester "PE-25", a product of Bollig & Kemper

a) T-Bend Test

(Bending of the strip edge through 180° and stripping with Tesa tape)

1 = very good; no separation

5 = defective; complete separation

	Al 99.5	AlMn1Mg0.5
Strip only degreased	5	5
Comparison : yellow chromating (Alodine® 1200, a product of Henkel KGaA)	4	4
Example 1	5	5
Example 2	2	1
Example 3	3	3
Example 4	1	1
Example 5	2	2

b) Coin Test

(The paint is vigorously scratched with the edge of a coin at an angle of 45°)

10

—

— 259 —

2

Evaluation:

- 1 = Top coat is scratched off, primer remains undamaged or one-component paint is not damaged
- 2 = Primer damage < 5% or one-component paint damage < 5%
- 3 = Primer damage max, 30% or one-component paint damage max. 30%
- 4 = Primer damage up to 75% or one-component paint damage up to 75%
- 5 = Primer damage 100% or one-component paint damage 100%

Al99.5AlMn1Mg0.5

Strip only degreased	5	5
Comparison : yellow chromating (Alodine® 1200, a product of Henkel KGaA)	3	5
NO-RINSE pretreatment (Cr ⁶⁺ -containing, Alodine® NR 6012S, a product of Henkel KGaA)	1	1
Example 1	5	5
Example 2	1	2
Example 3	3	3
Example 4	1	1
Example 5	2	2

2. Food IndustryFeathering Test

Alloy: AlMg5

Lacquer system: Dexter/Midland L3E 692 S

Evaluation: After boiling of a lacquered section of alloy strip in deionized water, the tearing off of a closure from a beverage can is simulated.

- 1 = Very good: clean removal; no projecting or missing lacquer
- 5 = Defective: an approx. 1 mm or larger projecting lacquer film can be seen.

Classification: 1 - 5

	AlMg5
Strip only degreased	4 - 5
Comparison: no-rinse pretreatment	1
(Cr(III)-containing: Alodine® NR 6207 R, (Henkel KGaA)	
Example 1	1 - 2
Example 2	1
Example 3	1 - 2
Example 4	1
Example 5	1

Comparison Examples

Table 3: Bath Compositions

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8	Comp. 9	Comp. 10
Ti ⁴⁺	-	7.1 g/l	3.6 g/l	7.1 g/l	3.6 g/l	-	7.1 g/l	3.6 g/l	7.1 g/l	3.6 g/l
Zr ⁴⁺	10.8 g/l	-	5.4 g/l	5.4 g/l	10.8 g/l	10.8 g/l	-	5.4 g/l	5.4 g/l	10.8 g/l
PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	-	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l	12.0 g/l
F ⁻	13.5 g/l	16.9 g/l	15.2 g/l	23.7 g/l	22.0 g/l	13.5 g/l	16.9 g/l	15.2 g/l	23.7 g/l	22.0 g/l
O.P.*	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l	0.7 g/l	-	-	-	-	-
L.F.**	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²	6 ml/m ²

* Organic film former: polyacrylic acid "Acrysol A1", a product of Rohm & Haas

** Application of liquid film

Table 4: Test Results of the Comparison Examples

Comparison Examples	T-Bend Test AI99.5/AIMn1Mg0.5	Coin Test AI99.5/AIMn1Mg0.5	Feathering Test AIMg5
Comp. 1	5	5	4-5
Comp. 2	4	5	4-5
Comp. 3	4	5	4-5
Comp. 4	4	5	4-5
Comp. 5	4	5	4-5

Comp. 6	5	5	4-5	5	5
Comp. 7	5	5	5	5	5
Comp. 8	5	5	5	4-5	5
Comp. 9	5	5	5	5	5
Comp. 10	5	5	5	5	5

CLAIM

1. A process for the production of chromium-free conversion coatings on surfaces of aluminium and its alloys by the no-rinse process by treatment with aqueous solutions having a pH value of 1 to 3.5 and containing titanium and/or zirconium and organic film formers, characterized in that the surfaces are contacted with solutions containing

- a) 2.2 to 22.0 g/l of Zr(IV) and/or 1.4 to 14.0 g/l of Ti(IV),
- b) 2.4 to 24.0 g/l of orthophosphate,
- c) 3.0 to 30.0 g/l of fluoride,
- d) 0.15 to 1.5 g/l of a water-soluble or homogeneously water-dispersible organic film former

and the solutions are dried on the surface without rinsing after a contact time of 1 to 40 seconds at temperatures of 50 to 125°C.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the treatment solutions contain

- a) 4.3 to 13.0 g/l of Zr(IV) and/or 2.8 to 8.5 g/l of Ti(IV),
- b) 4.8 to 14.3 g/l of orthophosphate,
- c) 6.0 to 18.2 g/l of fluoride,
- d) 0.28 to 0.82 g/l of a water-soluble or homogeneously water-dispersible organic film former.

3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the treatment solution contains both titanium and zirconium, the ratio by weight of Ti to Zr preferably being 3:1 to 1:3.

4. A process as claimed on one or more of claims 1 to 3, characterized in that the organic film former is a carboxyfunctional polymer, more especially a homopolymer and/or copolymer of acrylic and/or methacrylic acid, and has

an average molecular weight of 20,000 to 150,000 and preferably in the range from 40,000 to 100,000.

5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the treatment solution has a temperature of 15 to 50°C and preferably in the range from 20 to 35°C.

6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the treatment solution has a pH value of 1.5 to 2.5.

7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the treatment solution is applied to the metal surface in the form of a liquid film in a quantity of 3 to 10 ml/m² and, more particularly, in a quantity of 4 to 8 ml/m².

8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that the liquid film is dried at a temperature of 50 to 80°C.

9. An aqueous concentrate which gives the ready-to-use treatment solution for use in accordance with one or more of claims 1 to 4 by dilution with 2 to 50 parts by weight of water per part by weight of concentrate.

